

萃取色层法测定 ^{90}Sr 时消除 ^{210}Bi 干扰的修正方法

李美丽 李巧勤 邓雨阳 覃连敬 邓 飞

(广东省环境辐射监测中心 广州 510300)

摘要 ^{210}Bi 是环境样品分析 ^{90}Sr 过程中最重要的干扰核素之一。在二(2-乙基己基)磷酸酯(Bis(2-ethylhexyl) phosphate, HDEHP)萃取色层法分析 ^{90}Sr 过程中,通过对淋洗液分段收集、测量并绘制淋洗曲线,发现铋、钇完全被吸附在色层柱上且二者无法完全分离,导致 ^{90}Sr 测量结果偏高。对于部分环境样品(如土壤、气溶胶等), ^{210}Pb - ^{210}Bi 的含量远高于 ^{90}Sr - ^{90}Y ,必须采取进一步的除铋措施。过柱分离后残留的 ^{210}Bi 可以通过 Bi_2S_3 沉淀的方法去除;未进行 Bi_2S_3 沉淀除铋或除铋不完全时 ^{210}Bi 仍有残留。因此推荐一种利用衰变规律通过对样品源重复测量、运用公式修正的方法消除 ^{210}Bi 干扰。试验结果表明: ^{210}Bi 与 ^{90}Sr 活度比 ≤ 5 时,经修正后的 ^{90}Sr 结果与参考值的相对偏差在23%以内。环境样品通过修正方法计算的 ^{90}Sr 结果与 Bi_2S_3 沉淀除铋后的测量结果基本一致。

关键词 铈-90, 铋-210, 除铋, 萃取色层法, 修正方法

中图分类号 TL12

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.050301

A modified method to eliminate ^{210}Bi interference in the analysis of ^{90}Sr by extractive chromatography

LI Meili LI Qiaolin DENG Yuyang QIN Lianjing DENG Fei

(Guangdong Environmental Radiation Monitoring Center, Guangzhou 510300, China)

Abstract [Background] ^{210}Bi is one of the most important interferences in the analysis of ^{90}Sr by extractive chromatography. It is verified by the leaching curve that bismuth and yttrium are completely adsorbed on the chromatographic column in the bis(2-ethylhexyl) phosphate (HDEHP) extraction chromatography, and this two components can not be completely separated, resulting in higher measurement results of ^{90}Sr . [Purpose] This study aims to provide a modified method to eliminate ^{210}Bi interference in the analysis of ^{90}Sr by bis(2-ethylhexyl) phosphate (HDEHP) extraction chromatography. [Methods] By collecting the eluent, measuring the content of strontium, yttrium, lead and bismuth in the eluent and drawing the leaching curve, the adsorption and elution behavior of strontium, yttrium, lead and bismuth in the P204 resin were investigated. The residual ^{210}Bi after column separation was experimentally removed by Bi_2S_3 precipitation or by measuring the sample source repeatedly and correcting the result with formulas. [Results] The experimental results show that the relative deviation between the modified ^{90}Sr activity and the reference value is within 23% when the activity ratio of ^{210}Bi to ^{90}Sr is not bigger than 5. The results of ^{90}Sr calculated by the modified method for environmental samples are in good agreement with the measured results after bismuth removal by Bi_2S_3 precipitation. [Conclusions] The interference of ^{210}Bi in the analysis of ^{90}Sr by extractive chromatography can be eliminated by measuring the sample source repeatedly and correcting the result with formulas.

Key words Strontium-90, Bismuth-210, Eliminate ^{210}Bi interference, Extraction chromatography, Correction method

第一作者: 李美丽, 女, 1988年出生, 2014年于华南理工大学获硕士学位, 现从事辐射环境监测工作

通信作者: 邓飞, E-mail: 843456548@qq.com

收稿日期: 2021-10-10, 修回日期: 2022-04-07

First author: LI Meili, female, born in 1988, graduated from South China University of Technology with a master's degree in 2014, focusing on radiation environmental monitoring

Corresponding author: DENG Fei, E-mail: 843456548@qq.com

Received date: 2021-10-10, revised date: 2022-04-07

^{90}Sr 是一种高毒性的纯 β 放射性核素,半衰期28.8 a。由于核爆炸落下灰、核事故的释放以及核燃料循环后段设施的运行,人工放射性核素 ^{90}Sr 被释放到环境中,并在陆地和海洋中沉积和积累。 ^{90}Sr 在体内的化学性质与钙相似,是典型的亲骨核素,可通过食物链进入人体并易沉积于骨骼中,引起骨骼组织和造血器官的严重损伤。另外, ^{90}Sr 的子体 ^{90}Y 能放出最大能量为2.28 MeV的高能 β 粒子,进入人体后将对人体器官造成较大危害。因此, ^{90}Sr 一直是辐射环境监测关注的核素之一。

^{90}Sr 的化学分离纯化方法主要有发烟硝酸法、离子交换法、萃取色层法等^[1-8]。经典的发烟硝酸法适用性广,分析结果稳定,但缺点是发烟硝酸易挥发、分解,形成酸雾和 NO_2 ,对分析人员有较大的健康危害,且废液不易处理。离子交换法分析步骤繁琐,分析周期长。一种具有高选择性的锆特效树脂近年来备受关注^[9-11],但其价格相对昂贵。二(2-乙基己基)磷酸酯(Bis(2-ethylhexyl) phosphate, HDEHP)萃取色层法具有分析过程相对简单、快速^[5-6],且树脂价格低廉等特点,在国内被广泛应用于 ^{90}Sr 的分析中。

萃取色层法快速分析 ^{90}Sr 测量的是样品源中 ^{90}Y 的总 β 计数,无法对核素进行甄别,若纯化程度不够,可能会受到其他 β 核素的干扰,比如天然放射性核素 ^{210}Bi 、 ^{210}Pb ,以及裂变产物及其衰变子体 ^{91}Y 、 ^{144}Ce 、 ^{147}Pm 等。对于一般的环境样品,主要的干扰核素是 ^{210}Bi 。贾国纲等^[7-8,12]对 ^{210}Bi 的干扰和去除作了报道,提出 Bi_2S_3 沉淀可去除 ^{210}Bi 对 ^{90}Sr 分析的干扰。另外文献^[13]指出,锆特效树脂分析 ^{90}Sr 时, ^{210}Pb 会干扰 ^{90}Sr 的分析,可通过不同的淋洗体系进行洗脱分离。

本工作在前人的基础上,利用淋洗曲线进一步探究了HDEHP萃取色层法分析 ^{90}Sr 过程中 ^{210}Bi 及其母体 ^{210}Pb 的干扰情况,推荐一种利用衰变规律通过对样品源重复测量、运用公式修正消除 ^{210}Bi 干扰的方法,为 ^{90}Sr 放射分析提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

MPC9604型流气式低本底 α 、 β 测量仪,美国ORTEC公司生产, α 本底 $<0.057 \text{ counts} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 β 本底 $<0.75 \text{ counts} \cdot \text{min}^{-1}$, α 探测效率 $(2\pi) \geq 42\%$ (^{241}Am 源)、 β 探测效率 $(2\pi) \geq 55\%$ (^{90}Sr - ^{90}Y 源)。

TAS-990型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

锆载体($50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$);钇载体($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$);铅载体($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$);铋载体($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液,生产厂家Eckert & Ziegler Isotope Products。

P204树脂,核工业北京化工冶金研究院,孔径250~380 μm 。

色层柱: $\varnothing 10 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 离子交换柱。取4.0 g P204树脂湿法装柱,使用前用20 mL $\text{pH}=1 \text{ HNO}_3$ 淋洗备用。

1.2 方法步骤

实验过程参照HJ 815-2016中萃取色层快速法进行^[1]。

1.2.1 锆、钇、铅、铋的淋洗曲线

由于元素的稳定同位素与放射性同位素化学性质相同,本文采用锆、钇、铅、铋的稳定同位素作为研究对象,探究它们在P204树脂上的吸附、解析行为。

$\text{pH}=1 \text{ HNO}_3$ 溶液,分别加入1 mL 锆载体、1 mL 钇载体、1 mL 铅载体、1 mL 铋载体,控制溶液的总体积为50 mL。过柱程序参照HJ 815-2016中§3.5.2萃取色层快速法。过柱全程控制流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用带刻度的10 mL小试管依次收集通过柱子的流出液,每10 mL流出液收集为一个样品,共收集18个样品,并依次编号1~18,其中1~6号为 $\text{pH}=1$ 的上柱液,7~10为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 淋洗液,11~18为 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 洗脱液。用原子吸收分光光度计测量收集的各个流出液中锆、钇、铅、铋元素的含量,绘制淋洗曲线。

1.2.2 ^{210}Bi 的干扰实验

验证 ^{210}Bi 对萃取色层法快速分析 ^{90}Sr 的干扰。

$\text{pH}=1 \text{ HNO}_3$ 溶液,分别加入1 mL 钇载体、2 mL 锆载体、 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准平衡溶液 1.1065 Bq ,再加入一定活度的 ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po 标准平衡溶液(^{210}Bi 与 ^{90}Sr 活度之比分别为3、1、0.5),控制溶液总体积约为50 mL,按HJ815-2016萃取色层快速法进行上柱分析 ^{90}Sr 。

2 结果分析与讨论

2.1 铋-210的影响

锆、钇、铅、铋在P204树脂上的淋洗曲线示于图1。由图1可见,在 $\text{pH}=1$ 的样品溶液上柱阶段,锆和铅在P204树脂几乎不吸附,二者同时随上柱液直接流出,回收率为100%,实现锆、铅与钇、铋的有效分离。这与闻德运等^[14]关于P204萃淋树脂能够有效吸附Bi而不吸附Pb的结论一致。在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 淋洗除杂阶段,约60%的铋可被淋洗除去,仍

有将近 40% 的铋在 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 洗脱阶段随钇一起被洗脱下来,因此,铋与钇的淋洗曲线有部分重叠,上柱淋洗过程铋与钇无法完全分离。王铁健等^[12]在土壤中 ^{90}Sr 快速测量方法的改进中亦指出仅靠淋洗液淋洗很难将 Bi 和 Y 完全分离。 $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 K_{sp} 很小 (3.98×10^{-36}),洗脱下来的铋极易一起进入到草酸钇源中,对测量结果造成干扰。文献指出^[7-8,12],可通过 Bi_2S_3 沉淀的形式将残余的铋除去。

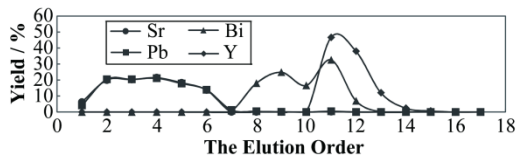


图1 Sr、Pb、Bi、Y 的淋洗曲线
Fig.1 Elution curve of Sr, Pb, Bi and Y

2.2 铋-210的干扰和去除

在 $\text{pH}=1$ 的 HNO_3 溶液中加入不同活度比例的 ^{210}Bi 和 ^{90}Sr 标准溶液,参照 HJ 815-2016 中 §3.5.2 萃取色层快速法分析 ^{90}Sr ,样品溶液过柱后分别采取硫化钠除铋和不除铋两种方式分析,计算 ^{90}Sr 加标回收率。不同含量 ^{210}Bi 干扰时 ^{90}Sr 的测量结果列于表 1。

从实验结果可见,当加入的 ^{210}Bi 和 ^{90}Sr 活度比值分别是 0.5、1 和 3 时,在不除铋的情况下, ^{90}Sr 加标回收率分别达到 131%、165% 和 278%, ^{90}Sr 测量结果与样品中 ^{210}Bi 的含量呈正相关;而经过除铋以后, ^{90}Sr 加标回收率为 102%~104%,说明一次硫化钠除铋基本能消除 ^{210}Bi 的干扰,必要时可进行两次除铋,铋的去污系数可达 10^4 ^[12] 以上。

^{210}Bi 在环境土壤中的含量为 $8\sim 222 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7],是 ^{90}Sr 含量的几十甚至上百倍,《土壤中铯-90 分析方法》EJ/T 1035-2011 在上柱后有 Bi_2S_3 沉淀除铋步骤,而 HJ 815-2016 对环境水样和生物灰样萃取色层法分析 ^{90}Sr 没有除铋步骤,容易让分析人员特别是初学者认为,淋洗过程可以将水样和生物中 ^{210}Bi 的干扰充分除去。尽管 EJ/T 1035-2011 适用对象

是 ^{210}Bi 含量较高的土壤样品,但在辐射环境监测中发现,一些水样和生物样中同样含有较高活度的 ^{210}Bi ,表 2 给出了辐射环境监测中部分水样和生物样中 ^{210}Bi 、 ^{90}Sr 的活度水平。可以看出,某些水样和生物样中 ^{210}Bi 含量明显高于 ^{90}Sr ,若仅仅依靠萃取色层柱上的淋洗,很难将 ^{210}Bi 干扰完全除尽,将导致测量结果偏高。目前,气溶胶和沉降物中 ^{90}Sr 分析暂无标准方法,各辐射监测机构参照 HJ 815-2016 或 EJ/T 1035-2011 进行分析。气溶胶中 ^{210}Bi 与 ^{90}Sr 活度浓度比高达 10^4 ,对 ^{210}Bi 的去污要求需去污因子 $> 10^5$ 以上,即使在过柱后进行两次 Bi_2S_3 沉淀除铋,也很难保证将 ^{210}Bi 完全除去,而且除铋过程实验条件较难把控,容易造成钇回收率的大幅降低,影响分析结果的准确性。全国辐射环境质量监测要求对气溶胶和沉降物进行年混合样 ^{90}Sr 分析,部分南方城市的样品尘量较少,不足以进行多次分析,为保证钇化学回收率不太低而只进行一次 Bi_2S_3 沉淀除铋可能仍会有 ^{210}Bi 残留,此种情况下,我们推荐一种通过对样品源重复测量、利用公式修正的方法消除 ^{210}Bi 干扰,为 ^{90}Sr 分析提供参考。

2.3 修正方法

所测样品源是否存在放射性杂质干扰,可通过重复测量样品源的计数率,绘制衰变曲线,分析其衰变规律是否与 ^{90}Y 的半衰期相符来判断样品的放射性纯度。在此介绍一种萃取色层法分析 ^{90}Sr 消除 ^{210}Bi 干扰的修正方法,并用加标样品和实际样品予以检验。

假设样品源中只有 ^{210}Bi 的干扰,即所测源只有 ^{210}Bi 和 ^{90}Y ,在两个核素确定的情况下,通过重复测量样品源的计数,能否用二元一次方程分别获得各核素的活度?

理论计算式的建立:经放化分离后制得的样品源中 ^{90}Y 和 ^{210}Bi 的活度分别设为 A_{Y} 、 A_{Bi} ,将 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 分离时刻记为 t_0 ,样品源第 i 次测量的中间时刻记为 t_i 。若样品源测量的计数率 C 只有 ^{90}Y 和 ^{210}Bi 的贡献(分

表 1 不同活度比例 ^{210}Bi 干扰时 ^{90}Sr 的测量结果
Table 1 Measurement results of ^{90}Sr with different activity ratios of ^{210}Bi interference

^{210}Bi 与 ^{90}Sr 活度比 Activity ratio of ^{210}Bi to ^{90}Sr	^{210}Bi 活度 Activity of ^{210}Bi / Bq	^{90}Sr 活度 Activity of ^{90}Sr / Bq	除铋 Separation of ^{210}Bi		不除铋 without Separation of ^{210}Bi	
			^{90}Sr 实测值, A_1 Measurement results of ^{90}Sr , A_1	^{90}Sr 加标回收率 Spiked recovery rate of ^{90}Sr	^{90}Sr 实测值, A_2 Measurement results of ^{90}Sr , A_2	^{90}Sr 加标回收率 Spiked recovery rate of ^{90}Sr
3:1	3.338 0	1.106 5	1.132 0	102%	3.073	278%
1:1	1.101 4	1.106 5	1.145 2	104%	1.831	165%
0.5:1	0.500 7	1.106 5	1.144 5	103%	1.444	131%

注:除铋过程参照 EJ/T 1035-2011 进行

Notes: ^{210}Bi separation process is carried out according to EJ/T 1035-2011

表2 部分环境水样和生物样中²¹⁰Pb及⁹⁰Sr活度水平
Table 2 ²¹⁰Pb and ⁹⁰Sr activity levels in environmental water samples and biological samples

样品类型 Sample types		²¹⁰ Pb	⁹⁰ Sr
牡蛎(鲜) Oysters (fresh) / Bq·kg ⁻¹	<i>m/n</i>	37/40	10/40
	测值范围 Scope of values	<0.26~3.0	<0.001~0.052
	均值 Mean value	0.63±0.44	0.003 8±0.008 4
地表水 Surface water / mBq·L ⁻¹	<i>m/n</i>	58/58	58/58
	测值范围 Scope of values	0.99~22.8	0.43~2.22
	均值 Mean value	3.14±3.03	1.02±0.45

注:*n*为样品总数,*m*为活度浓度高于探测下限的样品个数;测量结果低于探测下限的数据,取探测下限的一半参与均值计算

Note: *n* is the total number of samples, *m* is the number of samples whose activity concentration is higher than the detection limit. For data whose measurement results are lower than the detection limit, half of the detection limit is taken to participate in the mean value calculation.

别以 C_Y 、 C_B 表示⁹⁰Y和²¹⁰Pb的计数率),则 $C=C_Y+C_B$,第*i*次测量的净计数率 C_i 可用下式表示:

$$C_i = E_Y \cdot A_Y \cdot D_{iY} + E_B \cdot A_B \cdot D_{iB} \quad (1)$$

式中: C_i 表示第*i*次测量的计数率, s^{-1} ; E_Y 为⁹⁰Y的探测效率; E_B 为²¹⁰Pb的探测效率; A_Y 、 A_B 分别表示 t_0 时刻样品源中⁹⁰Y和²¹⁰Pb的活度, Bq; T_Y 为⁹⁰Y的半衰期, 64.2 h; T_B 为²¹⁰Pb的半衰期, 120.2 h; D_{iY} 表示第*i*次测量⁹⁰Y的衰变因子:

$$D_{iY} = e^{-\lambda_Y(t_i - t_0)} = e^{-\frac{\ln 2}{T_Y}(t_i - t_0)}$$

D_{iB} 表示第*i*次测量²¹⁰Pb的衰变因子:

$$D_{iB} = e^{-\lambda_B(t_i - t_0)} = e^{-\frac{\ln 2}{T_B}(t_i - t_0)}$$

因此,第1次测量:

$$C_1 = E_Y \cdot A_Y \cdot D_{1Y} + E_B \cdot A_B \cdot D_{1B} \quad (2)$$

第2次测量:

$$C_2 = E_Y \cdot A_Y \cdot D_{2Y} + E_B \cdot A_B \cdot D_{2B} \quad (3)$$

通过式(2)和(3)可求得样品源中⁹⁰Y在分离时刻 t_0 的活度 A_Y 。

$$A_Y = \frac{C_1 \cdot D_{2B} - C_2 \cdot D_{1B}}{E_Y \cdot (D_{1Y} \cdot D_{2B} - D_{2Y} \cdot D_{1B})} \quad (4)$$

再代入⁹⁰Sr的计算式可得到样品中⁹⁰Sr的含量:

$$A_{Sr-90} = \frac{A_Y}{Y_Y \cdot W} \quad (5)$$

式中: A_{Sr-90} 为样品中⁹⁰Sr的活度浓度; W 为样品用量; Y_Y 为钇的化学回收率。

用加标样品验证上述修正方法的可行性。参照“§1.2.2”程序配置不同²¹⁰Pb和⁹⁰Sr活度比的溶液,按HJ 815-2016萃取色层快速法上柱分析⁹⁰Sr。对制得的样品源进行重复测量,然后按上述修正公式推算出样品中⁹⁰Sr的活度浓度,计算⁹⁰Sr的加标回收率,测量信息示于表3。对比表1的结果,²¹⁰Pb与⁹⁰Sr活度比为1:1时,不除铋的⁹⁰Sr加标回收率为165%,而样品源经过三次重复测量,按“§2.3”方法修正后

的⁹⁰Sr加标回收率为98.5%。本工作验证了²¹⁰Pb与⁹⁰Sr活度比为0.2:1~5:1的范围,通过样品源的重复测量修正后,⁹⁰Sr加标回收率范围为98.2%~123%。由此可见,使用萃取色层法分析⁹⁰Sr,当所制得样品源受²¹⁰Pb干扰时可以通过重复测量,按本文推荐的修正方法计算消除其影响。但随着²¹⁰Pb占比的增大,修正后的⁹⁰Sr结果与理论值相对偏差也增大,可能是因为²¹⁰Pb的子体²¹⁰Po产生的 α 计数串道导致。

对于一些环境样品,重复测量草酸铋源计数率并分析衰变规律,发现其半衰期大于64 h,且小于120 h,推断干扰核素为²¹⁰Pb的可能性较大。对这些样品进行修正计算,其修正结果与经过除铋步骤的测量结果示于表4。可以看出,样品的修正结果与除铋测量结果的相对偏差为-3%~18%。

此修正方法在实际应用时样品中²¹⁰Pb、⁹⁰Sr的活度比在相对较小的范围内较合适,二者活度基本相当的情况下应用效果最好。随着²¹⁰Pb占比的增大,可能会由于²¹⁰Pb的子体²¹⁰Po产生的 α 计数串道导致修正后的⁹⁰Sr结果与理论值相对偏差也增大。因此,未进行 Bi_2S_3 沉淀除铋或除铋不完全的样品源,可进行重复测量,通过任意两次的测量计数建立方程进行修正,消除²¹⁰Pb的干扰。此方法可以避免重复分析的巨大工作量,对于样品量少无法复检的情况,借鉴这种修正方法也是适宜的。

3 结语

HDEHP萃取色层法分析⁹⁰Sr过程,铋和铅不吸附在色层柱上,铋、钇则完全被色层柱吸附,实现铋、铅与钇、铋的有效分离。仅仅通过酸体系淋洗,无法将铋与钇完全分离,铋将对钇的测量造成干扰,导致⁹⁰Sr分析结果偏高。对于部分环境样品如土壤、气溶胶等,²¹⁰Pb-²¹⁰Pb的含量远远高于⁹⁰Sr-⁹⁰Y,必须采取进一步的除铋措施。过柱分离后残留的²¹⁰Pb可以

表3 不同比例的²¹⁰Bi干扰时⁹⁰Sr的修正结果
Table 3 Correction results of ⁹⁰Sr with different activity ratios of ²¹⁰Bi interference

²¹⁰ Bi: ⁹⁰ Sr活度比 Activity ratio of ²¹⁰ Bi to ⁹⁰ Sr	钇化学回收率 Chemical recovery of Yttrium / %	测量信息 Measurement information						⁹⁰ Sr加标回收率 Spiked recovery rate of ⁹⁰ Sr / %
		测量次数 Number of measurement	第1次 The first time	第2次 The second time	第3次 The third time	第4次 The fourth time	第5次 The fifth time	
0.2:1	92.6	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	1.928	1.606	1.254	0.950	—	104
		T_i to T_0 / h	16.0	33.2	56.9	84.3	—	
0.2:1	69.2	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	1.366	1.139	0.896	0.666	—	99
		T_i to T_0 / h	16.0	33.3	57.0	84.3	—	
0.5:1	88.4	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.474	0.376	—	—	—	98.2
		T_i to T_0 / h	15.1	39.5	—	—	—	
1:1	83.7	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.569	0.478	0.445	—	—	98.5
		T_i to T_0 / h	15.1	35.3	43.7	—	—	
2:1	88.4	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.902	0.775	0.719	0.658	0.594	106
		T_i to T_0 / h	9.6	26.8	37.9	50	61.3	
3:1	81.7	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	1.110	0.977	0.899	0.817	0.757	114
		T_i to T_0 / h	9.5	26.7	37.8	49.9	61.1	
4:1	94.9	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	1.510	1.333	1.241	1.132	1.039	117
		T_i to T_0 / h	9.5	26.7	37.8	49.9	61.2	
5:1	92.2	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	1.544	1.367	1.153	0.959	—	123
		T_i to T_0 / h	15.9	33.2	56.9	84.2	—	

注:⁹⁰Sr加标回收率是指该样品源所有测量次两两一组计算结果的均值

Notes: The spiked recovery rate of ⁹⁰Sr in the table refers to the mean value of all the calculated results in pairs measured for the sample source.

表4 实际样品的应用
Table 4 Application of actual samples

样品名称 Samples' name	钇化学回收率 Chemical recovery of Yttrium / %	测量信息 Measurement information					修正结果 A	除铋测量结果	相对偏差
		测量次序 Measuring order	第 1 次 The first time	第 2 次 The second time	第 3 次 The third time	第 4 次 The fourth time	Correction result A	Results with separation of ^{210}Bi	Relative deviation $\frac{A-B}{A+B}$
深圳水库水 Water of Shenzhen reservoir	43.3	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.014	0.012	0.009	0.009	0.79 mBq·L ⁻¹	0.84 mBq·L ⁻¹	-3%
		T_i to T_0 / h	19.9	44.0	68.1	91.0			
东江下源河水 Water of Dongjiangxiayuan river	70.6	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.019	0.014	0.012	—	1.69 mBq·L ⁻¹	1.17 mBq·L ⁻¹	18%
		T_i to T_0 / h	20.0	44.1	68.2	—			
土壤 Soil	54.5	净计数率 Net count rate / s ⁻¹	0.067 2	0.027 7	0.017 7	—	0.51 Bq·kg ⁻¹	0.37 Bq·kg ⁻¹	16%
		T_i to T_0 / h	17	133	206	—			

通过Bi₂S₃沉淀的方法去除；未进行Bi₂S₃沉淀除铋或除铋不完全²¹⁰Pb仍有残留时，可利用衰变规律通过对样品源重复测量、运用公式修正的方法消除²¹⁰Pb干扰。²¹⁰Pb与⁹⁰Sr活度比≤5时，经修正后的⁹⁰Sr结果与参考值的相对偏差在23%以内。环境样品通过修正方法计算的⁹⁰Sr结果与Bi₂S₃沉淀除铋后的测量结果基本一致。

致谢 感谢莫光华、王家珩同志在本工作中给出的相关建议和帮助。

作者贡献说明 李美丽：负责实验分析、数据处理和论文撰写；李巧勤、邓雨阳：参与实验分析、数据收集；覃连敬：实验指导和论文修订；邓飞：负责整体方案设计和修订审核论文。

参考文献

- 1 中华人民共和国环境保护部. 水和生物样品中锶-90的放射化学分析方法: HJ 815-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Radiochemical analysis of strontium-90 in water and biological samples: HJ 815-2016[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016.
- 2 国家国防科技工业局. 土壤中锶-90的分析方法: EJ/T 1035-2011[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 2011.
State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence. Analysis method of strontium-90 in soil: EJ/T 1035-2011[S]. Beijing: Institute of Standardization of Nuclear Industry, 2011.
- 3 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中放射性物质锶-89和锶-90的测定: GB 14883.3-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. Determination of radioactive substances strontium-89 and strontium-90 in food: GB 14883.3-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- 4 陈锦芳, 刘广山. 环境样品中⁹⁰Sr的分析方法及其在海洋学研究中的应用[J]. 台湾海峡, 2003, 22(3): 395 - 406. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8160.2003.03.019.
CHEN Jinfang, LIU Guangshan. Reviews on ⁹⁰Sr measurement methods and applications in oceanographical research in environment[J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 2003, 22(3): 395 - 406. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8160.2003.03.019.
- 5 党磊, 吉艳琴. 低水平⁹⁰Sr的分析方法研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(3): 129 - 144.
DANG Lei, JI Yanqin. Advance of methodology for determination of low-level ⁹⁰Sr[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(3): 129 - 144.
- 6 杨素亮, 丁有钱, 张生栋, 等. 固相萃取片法分析环境水中的⁹⁰Sr[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(5): 305 - 309. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.05.0305.
YANG Suliang, DING Youqian, ZHANG Shengdong, *et al.* Determination of ⁹⁰Sr in environmental water using Empore™ strontium rad disk[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2014, 36(5): 305 - 309. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.05.0305.
- 7 贾国纲. 土壤中⁹⁰Sr含量测定的改进方法[J]. 辐射防护, 1996, 16(3): 224 - 232.
JIA Guogang. An improved method for the determination of ⁹⁰Sr in soil[J]. Radiation Protection, 1996, 16(3): 224 - 232.
- 8 邓芳芳, 林武辉, 于涛, 等. 海洋沉积物中⁹⁰Sr的分析方法[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(4): 231 - 237. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.04.0231.
DENG Fangfang, LIN Wuhui, YU Tao, *et al.* ⁹⁰Sr analysis method in the marine sediments[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2015, 37(4): 231 - 237. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.04.0231.
- 9 吴连生, 曾帆, 王紫, 等. 锶特效树脂用于环境水样品中⁹⁰Sr的富集、分离和测量方法研究[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(6): 476 - 483. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.06.0476.
WU Liansheng, ZENG Fan, WANG Ying, *et al.* Application of Sr specific resin on enrichment, separation and determination of ⁹⁰Sr in environmental water[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2015, 37(6): 476 - 483. DOI: 10.7538/hhx.2015.37.06.0476.
- 10 吴连生, 陈超峰, 张兵, 等. 液闪谱仪对⁹⁰Sr和⁹⁰Y的测量方法研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(1): 46 - 53. DOI: 10.7538/yzk.2016.50.01.0046.
WU Liansheng, CHEN Chaofeng, ZHANG Bing, *et al.* Study on determination of ⁹⁰Sr and ⁹⁰Y by liquid scintillation spectrometry[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50(1): 46 - 53. DOI: 10.7538/yzk.2016.50.01.0046.
- 11 舒复君, 杨金玲, 杨志红, 等. 一种快速分析土壤样品中⁹⁰Sr的方法[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 14 - 18. DOI: 10.7538/hhx.2013.35.01.0014.
SHU Fujun, YANG Jinling, YANG Zhihong, *et al.* A rapid method for radiochemical analysis of ⁹⁰Sr in soils[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35(1): 14 -

18. DOI: 10.7538/hhx.2013.35.01.0014.
- 12 王铁健, 冯硕, 崔建勇, 等. 土壤中 ^{90}Sr 快速测量方法的改进[J]. 世界核地质科学, 2019, **36**(4): 238 – 242. DOI: 10.3969/j.issn.1672-0636.2019.04.009.
- WANG Tiejian, FENG Shuo, CUI Jianyong, *et al.* An improved method for the rapid determination of ^{90}Sr in soil [J]. World Nuclear Geoscience, 2019, **36**(4): 238 – 242. DOI: 10.3969/j.issn.1672-0636.2019.04.009.
- 13 Kocadag M, Musilek A, Steinhäuser G. On the interference of ^{210}Pb in the determination of ^{90}Sr using a strontium specific resin[J]. Nuclear Technology and Radiation Protection, 2013, **28**(2): 163 – 168. DOI: 10.2298/ntrp1302163k.
- 14 闻德运, 常振旗, 於国兵, 等. CL-P204 树脂对 ^{210}Bi 吸附性能研究[J]. 核电子学与探测技术, 2018, **38**(4): 468 – 473. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2018.04.005.
- WEN Deyun, CHANG Zhenqi, YU Guobing, *et al.* Study on adsorption properties of ^{210}Bi for CL-P204 resin[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2018, **38**(4): 468 – 473. DOI: 10.3969/j. issn. 0258-0934.2018. 04.005.